

インジウム添加合金によるアルミニウム熱交換器の カソード防食に関する研究

著者	金井 富義
号	913
発行年	1987
URL	http://hdl.handle.net/10097/11862

氏 名	かな い とみ よし 金 井 富 義
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 62 年 7 月 8 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 38 年 3 月 東北大学工学部金属工学科卒業
学 位 論 文 題 目	インジウム添加合金によるアルミニウム熱交換器の カソード防食に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 江島 辰彦 東北大学教授 和泉 修 東北大学教授 内田 勇

論 文 内 容 要 旨

工業用材料としてのアルミニウムは軽量で熱伝導性が高いという特徴から、熱交換器の伝熱構成材料として銅と比肩される適性材料である。しかしながら、アルミニウムは一般的には銅と比較して水に対する耐食性が劣り、孔食が起こり易いという欠点を有する。これがアルミニウム熱交換器の耐久性を大きく左右するため、防食に関する研究は工業的に重要な課題の一つとなっている。

本報告は、これら防食の課題の中でとりわけ製品への適用範囲が広い

- 1) 水を循環使用するアルミニウム熱交換器の耐食性を向上させるための新アノード材料の研究
- 2) 真空ろう付けアルミニウム熱交換器の塩水雰囲気における耐食性を向上させるための新カソード防食材料の研究

の2つの研究から構成されており、アルミニウム熱交換器をカソード防食するのに、微量インジウム添加合金を開発し、従来よりも耐食性が格段に優れたアルミニウム熱交換器を工業的規模で確立した経過を記述した。以下に本論文の内容についてその概要を述べる。

第1章は序論で、本研究の意義および目的について述べている。

第2章では、水を使用するアルミニウム熱交換器の耐久性を向上させるための、カソード防食用陽極材の開発を目的としている。

アルミニウムの耐孔食防止法として、最も信頼され利用されているのは、母材よりも電気化学的に卑な合金をクラッドし、それを犠牲防食法とするカソード防食法である。カソード防食層として

利用される代表的合金はAl-Zn合金(A7072)であり、板状および管として使われている。しかしながら、本合金を使用し種々の環境下で高い耐久性を期待するには限界があるため、これにかわるカソード防食材料の開発をすることが工業的に重要な課題となってきた。これを達成するために、インジウム、錫およびマグネシウム等を第3元素として添加し検討を加えた。研究方法は、ポテンシオスタットを使用し、各合金の0.5mol NaCl水溶液中における自然電極電位の温度依存性、無抵抗電流計を使用して各アノード合金と純アルミニウム間に生じる電位差および電流密度の温度依存性等の電気化学的測定を行なった。さらに、各合金の浸漬腐食試験、金属組織観察および電気伝導度が異なる各種NaCl水溶液中でのカソード防食性能の検討を行なった。その結果、Al-Zn系アノード材の改良には微量のインジウム添加が極めて有効であり、適正添加量は0.02~0.05(mass%)であることがわかった。また、新合金によるカソード防食範囲は従来のAl-Zn系合金に比べ数倍向上することがわかった。

第3章では、新アノード材料であるAl-Zn-In合金の初期腐食防止のためにベーマイト処理の耐食性の向上の研究を行なった。

ベーマイト(Boehmite)皮膜はおもに γ -AlOOHから成り、工業的にはイオン交換水に微量のトリエタノールアミンを添加した水溶液に浸漬し、煮沸状態で処理する。さらに、加圧蒸気処理を行なうと皮膜が封孔され耐食性が大幅に向上する。このような化成処理を行なうのが一般的であるのでカソード防食材料を開発するためには化成処理を行なった材料の耐食性能について検討を加えることが必要になる。本研究では、Al-Zn-In系合金のベーマイト処理後における表面および断面顕微鏡観察を行ない、また、ポテンシオスタットを使用し各Al-Zn-In系合金の水素過電圧を測定した。その結果、Al-Zn-高In合金においてAl-Zn合金では見られない高温水による異常粒界腐食現象を見出し、それにより耐食性が著しく悪化することがわかった。粒界腐食はアルミニウムに添加された亜鉛およびインジウムに起因し、特にインジウムの影響が顕著で、粒界腐食の程度は水素過電圧の大小に深く関係することを明らかにした。

粒界腐食を防止するため第4添加元素として、水素過電圧の小さい金属のなかで、比較的耐食性を劣化させない鉄およびニッケルを取上げ検討を加えた。研究方法は、試料調整後ポテンシオスタットを使用し各合金の水素過電圧を測定し、また、各試料のベーマイト処理を行ない、板表面および断面の顕微鏡観察を行なった。その結果、0.8(mass%)の鉄を添加することが有効であることがわかった。すなわち、カソード防食性能に優れ、ベーマイト性能が良好な合金組成はAl-1%Zn-0.03%In-0.8%Feであり、促進腐食試験および全国各地における実用腐食試験により従来材料に比較して顕著な耐食性向上が得られることを実証した。

第4章では真空ろう付け法によって作成した熱交換器の腐食特性についての検討結果を記述している。

真空ろう付け炉中にマグネシウムを添加すると、アルミニウム表面に存在するバリアー型酸化皮膜厚は著しく減少するためろう付け性が向上し、真空炉中へ添加するマグネシウム量は $0.5 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ 以上が有効であることがわかった。

真空ろう付け法によって製造した熱交換器は、フラックスとして塩化物およびフッ化物等を使用

しないため、残留するフラックスに起因する腐食の問題が発生しない利点がある。しかしながら、ろう付け雰囲気での亜鉛の蒸発・揮散のために、Al-Zn合金による十分なカソード防食が期待できない点が工業的な問題となっていた。さらに、実用塩水雰囲気および促進腐食の際、比較的短期間にフィレット近傍に孔食が発生する現象をろう材中の不純物元素の影響に基づいて検討を行なった。その結果、フィレット近傍のろう材拡がり部先端には不純物元素である鉄の影響により針状および粒状のAl-Fe-Si金属間化合物が生成し、そのため、ろう材拡がり部の電位は貴な値を示し、近傍するチューブとの間に電位差に起因する孔食が発生することがわかった。この孔食発生を軽減するために、混酸洗浄によりAl-Fe-Si金属間化合物を除去することおよびろう材中の鉄の含有量を低減させることが有効であることを明らかにした。

亜鉛添加合金により、アルミニウム熱交換器のカソード防食を行なうための効果条件として、マンガン添加合金(Al-Mn-Zn系合金)をフィン材の芯材料とし、低溶融点型のろう材を用いて低温短時間ろう付けを行なうことが望ましい。しかしながら、その耐食性は実用上十分な耐食性が得られず、別の観点からの新材料の検討が必要であることを明らかにした。

第5章はインジウム添加合金による真空ろう付け熱交換器のカソード防食についての検討結果を記述している。真空ろう付け熱交換器のカソード防食性能を発揮させるために材料にとって必要な条件は、

- 1) カソード防食性能を長期に安定して維持するために、電気化学的特性が優れており、それを使用した製品の寿命は市場の要求を十分満足すること。
- 2) 真空炉中での材料の組成変化が少なく、経済的に成立すること。
- 3) 材料製造時に偏析、熱間圧延割れ等の問題が発生せず、工業的観点から量産が可能であること。

等が考えられる。錫およびインジウムはこれを達成するための有効な添加元素として挙げられる。著者は前章で検討した実験結果から、錫添加合金は2), 3)項に問題があるものと考えた。特に、Al-Sn合金のアノード電位を十分に卑にするには溶体化処理が必要なことが報告されているため、第2章、第3章で得られた結果を反映して、インジウム添加合金の検討を行なった。本章はAl-Mn-In合金による真空ろう付け熱交換器のカソード防食に関し、合金の電気化学的特性、腐食試験、防食の機構等に検討を加え、実用化試験を実施し世界に先がけて実用化に成功した経過を記述している。

インジウムを添加したアルミニウム合金は、真空ろう付けの加熱条件下でインジウムの蒸発揮散がなく、Al-In合金およびAl-Mn-In合金とも、微量インジウムの添加により真空加熱後に著しく卑な電位を示し、カソード防食材料として優れた特性を示し、材料中への適正添加量は0.04～0.05%であることを明らかにした。さらに、Al-Mn-In合金を芯材としたブレージングシートによるフィン材は顕著なカソード防食性能が得られることがわかった。Al-Mn-In合金はインジウムの析出により自然電極電位は卑側に変化し、カソード防食に有利な方向に働く。その結果、インジウム添加合金は真空ろう付け後急冷処理が不要であり、極めて扱い易い材料であることがわかった。

以上で得られた材料を使用した真空ろう付けアルミニウム熱交換器の耐食性は、従来から使用されているものの数倍以上で、実用に供し高い耐食性が得られることがわかった。

審 査 結 果 の 要 旨

アルミニウムの孔食防止法として広く利用されているのは、母材よりも電気化学的に卑な合金をクラッドし、それを犠牲防食層とする方法である。しかし、過酷な環境下で使用されることの多いアルミニウム熱交換器に Al-Zn 系クラッド材を用いても孔食の発生を防止することが困難で、長期の使用に耐えない。本論文はアルミニウム熱交換器材料の腐食機構を明確にするとともに、耐食性の優れた材料の開発に成功した経緯をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、Al-Zn 系合金のカソード防食性能を向上させるために添加した第 3 元素の影響を種々の電気化学的手法を用いて検討した結果について述べている。錫やインジウムを微量添加すると耐食性が著しく向上するが、錫の添加は熱間圧延割れの発生を誘因し、またインジウムの過剰添加は粒界腐食の発生を伴うことを見出している。

第 3 章では、インジウムを微量添加した Al-Zn 系合金を化成処理する場合に認められる粒界腐食の発生機構を明らかにするとともに、粒界腐食発生の臨界条件を明確にしている。Al-Zn-In 系合金にニッケルおよび鉄、とくに鉄を 0.8 % 以下添加すると水素過電圧が低下し、耐食性が著しく向上すると述べている。

第 4 章では、フラックスを使用しない真空ろう付け法によって作製した熱交換器の腐食特性について述べている。真空ろう付け法によりフィン材を管材にろう付けする場合、ろう材拡がり部先端に針状あるいは粒状の Al-Fe-Si 金属間化合物が生成し、これと管材との間の電位差により孔食が発生し易くなるが、酸洗浄して金属間化合物を除去するか、または Al-Mn-Zn 系合金をフィンの芯材として使用し低融点ろう材を用いてろう付けすると孔食発生防止に有効であることを見出している。

第 5 章では、真空ろう付け熱交換器の耐食性をさらに向上させるため、Al-Mn-Zn 系合金にかわるフィン芯材について検討した結果を述べている。インジウムを添加すると真空ろう付けの際の蒸発揮散が少なく卑な自然電極電位を保持するようになるので、耐食性が著しく向上すると述べている。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、アルミニウム熱交換器の耐食性を向上させるため、種々の電気化学的手法を用いて系統的な研究を行い、腐食機構の解明と新しい耐食材料の開発を行ったもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。